

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-140935

(43)Date of publication of application : 04.11.1981

(51)Int.Cl. C07C 15/46

C07C 1/24

C07C 5/00

(21)Application number : 55-044164 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.1980 (72)Inventor : DEGUCHI TAKASHI

USUI MASAHIRO

HARADA HARUHISA

TOO YASUHIKO

(54) PREPARATION OF STYRENE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a styrene compound from the corresponding alkylbenzene by the following three processes: oxidation of the alkylbenzene with O<sub>2</sub>, reduction of the resulting  $\alpha$ -arylalkylhydroperoxide with hydrogen to obtain  $\alpha$ -arylalkyl alcohol, and dehydration of the alcohol.

CONSTITUTION: An alkylbenzene of the formula (R<sub>1</sub> is H or methyl; R<sub>2</sub> is H, methyl, ethyl, or isopropyl), e.g. ethylbenzene, is oxidized with molecular oxygen to give  $\alpha$ -aryl-alkylhydroperoxide, which is then reduced with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst, e.g. Pd, to obtain  $\alpha$ -arylalkyl alcohol. The  $\alpha$ -aryl- alkyl alcohol obtained is dehydrated in the presence of a catalyst to give the corresponding styrene compound.

EFFECT: The production ratio of the styrene compound to an epoxy compound can be freely controlled when the above processes are combined with, e.g. the Halcon process for the preparation of styrene.

⑯ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
 昭56—140935

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 07 C 15/46  
 1/24  
 5/00

識別記号

厅内整理番号  
 7248—4H  
 7248—4H

⑬ 公開 昭和56年(1981)11月4日  
 発明の数 2  
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ スチレン類の製造方法

⑤ 特 願 昭55—44164  
 ⑥ 出 願 昭55(1980)4月3日  
 ⑦ 発明者 出口隆  
 市原市椎津1353—4  
 ⑧ 発明者 雉水昌宏  
 市原市椎津1353—4

⑨ 発明者 原田治久

市原市青葉台7丁目23—5

⑩ 発明者 東尾保彦

市原市有秋台西1丁目9番地

⑪ 出願人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑫ 代理人 弁理士 木村勝哉

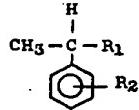
明細書

1. 発明の名称

スチレン類の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



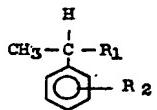
[但し、式中 R<sub>1</sub> は水素またはメチル基、 R<sub>2</sub> は水素、メチル基、エチル基またはイソブロピル基を示す。]

で表わされるアルキルベンゼンを分子状酸素で酸化して、 α-アリールアルキルヒドロバーオキシドを生成させる工程、次いで得られた α-アリールアルキルヒドロバーオキシドを水素触媒の存在下、水素還元して α-アリールアルキルアルコールに転化する工程および α-アリールアルキルアルコールを触媒の存在下に脱水して相応するスチレン類に転化

する工程よりなることを特徴とするスチレン類の製造方法。

2. アルキルベンゼンがエチルベンゼンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 一般式

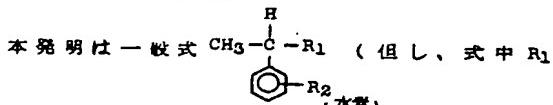


[但し、式中 R<sub>1</sub> は水素またはメチル基、 R<sub>2</sub> は水素、メチル基、エチル基またはイソブロピル基を示す。]

で表わされるアルキルベンゼンを分子状酸素で酸化して α-アリールアルキルヒドロバーオキシドを得、次いで該 α-アリールアルキルヒドロバーオキシドの一部を触媒の存在下炭素数3～6のオレフィンと接触させることにより、 α-アリールアルキルアルコールとエポキシ化合物を得、また上記該 α-アリ-

ルアルキルヒドロバーオキシドの他の一部を水素触媒の存在下、水素還元によって $\alpha$ -アリールアルキルアルコールに変換した後、これら両者の工程によって得られた $\alpha$ -アリールアルキルアルコールを触媒の存在下に脱水してステレン類を得ることを特徴とするステレン類の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明



は水素またはメチル基、 $\text{R}_2$  はメチル基、エチル基またはイソブロピル基を示す。) で表わされるアルキルベンゼンの酸化によって得られた $\alpha$ -アリールアルキルヒドロバーオキシドを水素触媒の存在下、水素ガスによって $\alpha$ -アリールアルキルアルコールに還元し、この $\alpha$ -アリールアルコールを脱水して相応するステレンを得ることを特徴とするステレンあるいはその誘導体(以下ステレン類と称す)の製造方法に関するものである。

すなわち本発明はアルキルベンゼンの酸化によって $\alpha$ -アリールアルキルヒドロバーオキシドを得る工程、 $\alpha$ -アリールアルキルヒドロバーオキシドを水素触媒の存在下、水素ガスによって $\alpha$ -アリールアルキルアルコールに還元する工程および $\alpha$ -アリールアルキルアルコールの脱水によってステレン類を得る工程の3つの工程によって、アルキルベンゼンから相応するステレン類を製造する方法である。

ステレンは一般にエチルベンゼンを脱水することにより製造されているが、 $\alpha$ -メチルベンジルアルコール(以下 $\alpha$ -MBAと称す)を脱水することによりステレンを製造する方法が最近工業的に見なされてきている。この $\alpha$ -MBAを工業的に製造する方法として次の2つの方法が知られている。1つはエチルベンゼンを触媒の存在下、分子状酸素と接触させアセトフェノンを得た後、このアセトフェノンを水素触媒存在下水素還元し、 $\alpha$ -MBAを得る方法であ

り、他の1つはエチルベンゼンを分子状酸素と接触させエチルベンゼンヒドロバーオキシドを得た後、このエチルベンゼンヒドロバーオキシドを触媒の存在下プロピレン等のオレフィンと接触させることにより $\alpha$ -MBAを得る方法である。後者の方針はいわゆるハルコン法ステレン製造プロセスとして知られている。前者のプロセスはエチルベンゼン酸化工程におけるアセトフェノン収率、アセトフェノン水素工程における $\alpha$ -MBA収率が共に満足できるものではなく、またこのプロセスによって得られた $\alpha$ -MBA中には、一般に種々の不純物がかなり含まれている。これらの不純物の中には $\alpha$ -MBAの脱水触媒に対して悪影響を及ぼすものもあり、脱水工程の成績を低下させる原因となる。

また、いわゆるハルコン法ステレン製造プロセスの場合は、その反応の性質上ステレンと $\alpha$ -メチルベンゼン等モルのオキシラン化合物(例えばプロピレンオキシド)が併生され、両者の比率を任意に調節することが困難であるという欠点を有して

いる。  
エチルベンゼンの脱水素反応によるステレン製造プロセスにおいては、エチルベンゼンとステレンとの分離に多大のエネルギーを消費する。そこでエチルベンゼンから純度の高い $\alpha$ -MBAを収率よく得ることができれば、その工業的価値は非常に大きいものとなる。

本発明者らはこのステレン製造プロセスについて鋭意研究を行い本発明に到達したものである。すなわち本発明はアルキルベンゼンを分子状酸素で酸化する工程、次いで酸化反応によって得られた $\alpha$ -アリールアルキルヒドロバーオキシドを水素触媒の存在下、水素還元する工程、次いで水素還元によって得られた $\alpha$ -アリールアルキルアルコールを脱水することによりステレン類を製造する工程の3つの工程よりなることを特徴とするアルキルベンゼンからのステレン類の製造方法である。

本発明方法の出発原料となるアルキルベンゼンとしてはエチルベンゼン、 $\alpha$ -クメン、ジエチルベンゼン、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -

およびヨーエチルトルエン、ヨ-, ヨ-, オ-, オ-, ヨー-, オ-、およびヨーリシメン、ヨ-, ヨ-, オ-、およびヨージイソブロピルベンゼン等があげられ、これらの出発原料から本発明方法によってそれぞれステレン、ヨーメチルステレン、ジビニルベンゼン、ヨ-, ヨ-, オ-, オ-, ヨー-, オ-、およびヨーメチル-ヨーメチルステレン、ヨ-, ヨ-, オ-、およびヨージイソブロペニルベンゼン等のステレン類が得られる。

本発明方法の通常の実施態様は次の如くである。即ちアルキルベンゼンの酸化については、液相中に分子状酸素、好ましくは空気を吹きこんで行う。この時場合によってはアルカリ水溶液を共存させることが望ましい。アルキルベンゼンの反応率はその種類によって異なるが、例えばエチルベンゼンの場合はバーオキシドの分解を考慮して15%程度におさえるのがよい。酸化反応器から出たヨーアリールアルキルヒドロバーオキシドの液体は、そのままあるいは濃縮あるいは母媒抽出されて次の反応に供される。

させることにより脱水反応を行う方法であり、特開昭47-6969号、特開昭49-56932号等にこの方法についての記載がある。また液相脱水反応法とは、浴媒中に存在している脱水触媒と液状のヨーアリールアルキルアルコールとを接触させることにより脱水反応を行う方法であり、特開昭52-36629号、米国特許第3,526,674号等にその記載が見られる。本発明者らはこのヨーアリールアルキルアルコールの脱水反応についても鋭意研究を行いスルホン酸触媒の存在下、反応温度180~240°C、反応圧力600mmHg(絶対圧)以下でヨーアリールアルキルアルコールの脱水反応を行うことにより、高純度のステレン類が収率よく得られることを見出して先に特許出願した。

このようにアルキルベンゼンの酸化によってヨーアリールアルキルヒドロバーオキシドを得る工程、ヨーアリールアルキルヒドロバーオキシドの水添によって、ヨーアリールアルキルアルコールを得る工程およびヨーアリールアルキ

ヨーアリールアルキルヒドロバーオキシドの水添反応は、水添触媒の存在下100°C以下の温度で水蒸ガスと接触させることによって行われる。反応圧力については常圧でも十分反応が進行するが、場合によっては数気圧程度の加圧下で反応を行ってもよい。

水添触媒としてはパラジウム、白金あるいはニッケル系触媒が優れているが、中でもパラジウム系触媒が特に好ましく用いられる。このような水添反応によってヨーアリールアルキルヒドロバーオキシドから定量的にヨーアリールアルキルアルコールが得られる。このようにして粗ヨーアリールアルキルアルコールが得られるが、これから未反応アルキルベンゼンあるいは抽出溶媒を取り除くことにより容易に不純物含量の少ないヨーアリールアルキルアルコールを得ることができる。次にヨーアリールアルキルアルコールの脱水反応について説明する。脱水反応は気相法または液相法で行われる。気相脱水反応法とは、ヨーアリールアルキルアルコールを気化させた後、アルミナ、ゼオライト等の固体触媒と接触

ルアルコールの脱水によってステレン類を得る工程の3工程を組合せることによって工業的に有利にステレン類を製造することができる。

また、本発明方法の特徴の1つはアルキルベンゼンの酸化によって得られたヨーアリールアルキルヒドロバーオキシドを利用する他のプロセスと組み合わせることにより、工業的に有利にステレン類を製造することができることである。

例えばいわゆるハルコン法ステレン製造プロセスと本発明方法のプロセスとを組み合わせることにより、ステレンとエポキシ化合物の生産比率をほとんど自由にコントロールすることができ、その工業的価値は非常に高いものである。

すなわちこのように組み合わせることによつてエチルベンゼンの酸化によって得られたエチルベンゼンヒドロバーオキシドの一部をオレフィンとのエポキシ化反応に供することにより、ヨ-MBAに変換せしめ、また他の一部を触媒の存在下水蒸ガスと接触させることにより、ヨ-

MBAに変換せしめた後、両者の反応によって得られたα-MBAを脱水することによりステレンを得る方法が可能になる。この方法においてエチルベンゼンヒドロバーオキシドのエポキシ化反応に供する量と水素還元反応に供する量の比率を変えることにより、ステレンとエポキシ化合物の生産比率をほとんど自由にコントロールすることができる。

また、本発明方法のプロセスをキュメン法フェノール製造プロセスと組み合わせることにより、フェノールとα-メチルステレンとを工業的に併産することができるし、ヨージイソプロピルベンゼン酸化法によるレゾルシン製造プロセスと組み合せることにより、レゾルシンとヨージイソプロペニルベンゼンを併産することも可能である。

ステレン、ジビニルベンゼン等は工業的にはほとんど相応するアルキルベンゼンの脱水素反応によって製造されているが、一般にアルキルベンゼンとそれに相応するステレン類との沸点

cc/min の流速でエチルベンゼン中に通じた。  
4時間反応を行った後、空気の吹き込みを停止し、反応液を冷却した。

この液のバーオキシド濃度等を分析したところ下記の表1に示したような結果が得られた。

表 1

成 分 名	濃度 (wt%)
エチルベンゼンヒドロバーオキシド	5.85
アセトフェノン	0.18
α-メチルベンジルアルコール	0.13
フェノール	不検出

## 実施例2 (エチルベンゼンヒドロバーオキシドの水素還元反応)

実施例1の実験によって得られた反応液

200gを500mlステンレスオートクレーブに仕込み、5%Pd-カーボン触媒(日興理化学製)0.1gを加えた。水素圧5kg/cm<sup>2</sup>、反応温度50°Cで30分反応を行った後、反応液を取り出しバーオキシド濃度等を分析した。ま

の差がかなり小さく、反応後両者の分離に多くのエネルギーを必要としている。また、ステレン類は高温で非常に重合しやすく、そのため蒸留による精製が困難なこともあります。ジビニルベンゼンの場合はその製品中に数多くのジエチルベンゼン、エチルビニルベンゼン等を含んでいる。本発明方法では純度のよいα-アリールアルキルアルコールが脱水反応工程に供されるため、脱水反応後簡単な精製により純度の高いステレン類を収率よく得ることができる。

以下に実施例によって本発明方法を説明するが、本発明の範囲はこれらによって制限を受けるものではない。

## 実施例1 (エチルベンゼンの酸化反応によるエチルベンゼンヒドロバーオキシドの合成)

500ccツロフラスコに300gのエチルベンゼンを仕込み、攪拌器、冷却管、空気吹込管、温度計を取り付ける。フラスコを油浴に入れ、エチルベンゼンの温度を120°Cに加温した後、攪拌器で攪拌しながら空気を100

た、他の触媒についても同様の方法で実験を行い下記の表2に示す結果を得た。

表 2

実験番号	触 媒	エチルベンゼンヒドロバーオキシド転化率(%)	α-メチルベンジルアルコール生成選択率(%)
1	5%Pd-カーボン	100	100
2	5%Pd-カーボン	100	98.7
3	ラネニッケル	98.4	97.8

(注) 触媒はいずれも日興理化学製である。

表2に示したようにエチルベンゼンヒドロバーオキシドはほとんど定量的にα-メチルベンジルアルコールに還元された。

## 実施例3 (エチルベンゼンヒドロバーオキシドとプロピレンのエポキシ化反応)

実施例1で得られた反応液をエチルベンゼンヒドロバーオキシドの濃度が3.5重量%になるまで濃縮した。この濃縮液100gとモリブデンアセチルアセトナート10gを200mlのステンレス製オートクレーブに加えた後、

特開昭56-140935(5)

た後、有機層をガスクロマトグラフィーによって分析し、下記の表々に示す結果を得た。

実施例 3

プロピレン 50 g を圧入した。オートクレーブを 120°C に加温して 1 時間反応を行った。この時反応圧力は約 30.4 atm であった。反応終了後冷却して反応液の分析を行い、下記表 3 に示す結果を得た。

表 3

	エチルベンゼンヒドロ パーオキシド転化率(%)	α-メチルベンジルアルコール 生成選択率(%)
実施例 3	98.7	81.2

実施例 4 (α-メチルベンジルアルコールの脱水反応)

実施例 2 の実験番号 1 の実験によって得られた反応液を精留し、エチルベンゼンを取りのぞき、α-メチルベンジルアルコールの純度が 98.2% の液を得た。気相流通式反応装置にアルミナ触媒 5 g をつめて、280°C に加温した後、先に得た 98.2% の純度の α-メチルベンジルアルコールを 50 g/hr の流速で流した。得られた反応液を有機層と水層に分離した。

実施例 3 の実験によって得られた反応液を精留し、エチルベンゼン、プロピレンオキシドを取りのぞき、α-メチルベンジルアルコールの純度が 76.2% (アセトフェノン含量 16.8%) の液を得た。この液と実施例 4 において用いた液を 5 の重量比で混合した液を原料液として実施例 4 と同じ条件で脱水反応を行い、表 4 に示す結果を得た。

なお、実施例 4 および 5 において用いたアルミナ触媒はアルミニウムイソプロポキシドを加水分解した後 500°C で 6 時間焼成したものを用いた。

表 4

	α-メチルベンジル アルコール転化率(%)	ステレン生成 選択率(%)
実施例 4	99.2	98.9
実施例 5	98.5	97.2

なお、表 4 に示した値はいずれも反応開始 10 時間後の値である。